

조리조건에 따른 마늘의 휘발성 황황화합물의 변화

배현주 · 전희정
숙명여자대학교 식품영양학과

Changes in Volatile Sulfur Compounds of Garlic under Various Cooking Conditions

Hyeon-Ju Bae and Hui-Jung Chun
Department of Food & Nutrition Sookmyung Women's University

Abstract

This study was performed to find the changes in volatile sulfur compounds of garlic under various cooking conditions. The volatile sulfur compounds of garlic were identified with GC and GC/MS. The results of the study were summarized as follows : Chopped garlic boiled for 30min and 60min had more volatile sulfur compounds than that of fresh garlic, while 2-vinyl-4H-1,3-dithiin decreased by boiling. Whole garlic boiled for 30min and 60min had less volatile sulfur compounds than that of fresh garlic, while allyl methyl trisulfide and diallyl trisulfide increased by boiling. Analyzing the change of volatile sulfur compounds under cooking methods, the order that showed more volatile sulfur compounds was as follows : grilling > frying > steaming > boiling > microwave oven cooking > pressure cooking.

Key words: garlic, cooking conditions, volatile sulfur compounds

1. 서 론

마늘은 독특한 향미성분을 지니고 있어 예로부터 각종 음식의 향신료, 조미료 및 절임류 등으로 이용되어 왔다. 마늘은 다른 생물체에 비하여 훨씬 많은 양의 유기황이 함유되어 있는 것이 특징인데, 이들 황화합물은 자극적이고 독특한 향(flavor)을 내며¹⁾, 항균성²⁾⁻⁶⁾, 항암성⁷⁾⁻¹²⁾, 항혈전성¹³⁾⁻¹⁷⁾, 항산화성¹⁸⁾⁻²⁰⁾ 등의 기능성을 가지고 있는 것으로 보고되면서 건강보조식품 및 의약품의 소재로도 활용되고 있다²¹⁾.

마늘을 썰거나 다져서 조식을 마쇄하였을 때 나는 특유의 자극성 냄새와 맛은 마늘 중의 alliin이 allinase에 의하여 allicin과 pyruvic acid로 분해되고 allicin이 다시 diallyl disulfide로 분해된 후 이들이 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성함으로써 발생하는 것으로

알려져 있다^{22),23)}. 마늘 향기성분의 대부분은 diallyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide 등이며²⁴⁾, 신 등의 연구²¹⁾에서 황황화합물 16종, aldehyde류 3종, alcohol류 3종, 그밖에 ketone, hydrocarbon 및 furan 유도체류 각각 1종 등 총 25종의 향기성분이 동정되었다. 분리·동정의 방법에는 Likens-Nikersons 장치를 이용한 연속증류 추출법과 Dynamic headspace법이 있는데, Likens-Nikersons 장치를 이용한 추출법은 100°C에서 1시간 이상 추출함으로써 열에 의하여 저분자량의 향기성분이 휘발하고 화학반응에 의하여 고분자량의 향기성분이 생성될 수 있다는 단점이 있어 가열에 의하여 향기성분이 손실 또는 변형될 가능성이 있는 비가열 식품 특히 과채류의 향기성분은 Dynamic headspace법을 사용하여 추출·분석하고 있다²⁵⁾.

마늘의 휘발성 황황화합물 중 diallyl disulfide, diallyl trisulfide 등은 항균⁴⁾⁻⁶⁾, diallyl disulfide, diallyl sulfide 등은 항암⁸⁾⁻¹²⁾, 혈압저하 및 지질저하²⁶⁾ 등의 효과가 있다. 또한 2-vinyl-4H-1,3-dithiin도 지질저하 효과²⁷⁾가 있으며, diallyl disulfide는 위점막 보호효과²⁸⁾, allyl methyl sulfide는 항암효과가 있음이¹¹⁾, diallyl trisulfide, 2-vinyl-1,3-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithiane,

Corresponding author: Hyeon-Ju Bae, Sookmyung Women's University 53-12, Chungpa-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-742, Korea.
Tel: 02-710-9467
Fax: 02-710-9467
E-mail: healthok21@hanmail.net

allyl methyl trisulfide, allyl-1,5-hexadienyltrisulfide 등은 항응고, 혈소판 응집 억제 작용^{16,17)} 등이, diallyl disulfide, diallyl sulfide, allyl methyl sulfide 등은 항산화 효과²⁰⁾가 있는 것으로 보고되었다. 이러한 마늘 향기성분의 이차적 기능성을 잘 적용시키면 최근에 심각하게 대두되고 있는 성인병에 대한 예방 효과 뿐만 아니라 생산된 음식의 장기 저장시 품질 유지에도 유용할 것으로 기대된다. 그러나 이들 마늘의 향기성분 분석에 대한 연구는 주로 생마늘을 위주로 이루어지고 있고²¹⁾, 일부 가공처리된 형태로 연구^{29,30)}되어 진 것은 있으나 다양한 조리조건 하에서의 변화를 살펴본 것은 없다. 또한 마늘은 생것 이외에도 조리된 형태로 많이 이용되는데, 익힌 마늘과 생마늘에 대한 비교연구도 몇몇 보고^{15,31)-33)}되고 있기는 하지만 이들에 대한 견해가 일치하고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 우리식단에서 일정량 지속적으로 사용되고 있는 마늘을 여러 조리조건으로 처리했을 때 향기성분의 변화를 관찰하여 생마늘과 비교해보고, 약리효과가 있다고 알려져 있는 휘발성 함황화합물의 발현정도의 차이를 살펴보고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 시료처리

본 연구에 사용한 마늘은 경북 의성지역에서 생산된 것으로 가락동 농수산물 시장에서 구입, 음건한 후 정선하여 시료로 사용하였다. 마늘은 각각의 처리시 dice로 썰은 후, chopper(osterizer, U.S.A)에 100 g 씩 넣고 20초간 같은 것을 한 곳에 모은 후 다시 이를 골고루 섞어서 사용하였다. 생마늘의 경우 마쇄 후 즉시 향기성분을 측정하였다.

(1) 가열조리별 시료

통마늘과 다진마늘 각각 20 g씩 4cm×4cm의 polyvinylidene chloride film(Kurehalon film : Type, KM 10RM, thickness: 40 μ , Kureha chemical industry, Japan)에 채워 넣은 후 끓는 물(100°C) 속에서 30분, 60분간 끓인 것을 각각 가열조리시료로 하였다.

(2) 조리조건별 시료

찌기, 삶기, 볶기, 튀기기, 전자레인지 조리, 압력솥을 이용한 조리의 조건은 가정식이나 단체급식소에서 일반적으로 이용되고 있는 방법으로 하였다.

㉠ 찌기

다진마늘을 20 g씩 4cm×4cm의 polyvinylidene chloride film에 채워 넣은 후 찜통 속에서 15분간 증기로 익혔다.

㉡ 끓이기

다진마늘을 20 g씩 4cm×4cm의 polyvinylidene chloride film에 채워 넣은 후 끓는 물 속에서 10분간 끓였다.

㉢ 볶기

다진마늘을 20 g씩 4cm×4cm의 polyvinylidene chloride film에 채워 넣은 후 프라이팬에서 10분간 볶았다.

㉣ 튀기기

다진마늘을 20 g씩 4cm×4cm의 polyvinylidene chloride film에 채워 넣은 후 180°C의 기름 속에서 2분간 튀겼다.

㉤ 전자레인지 조리

다진마늘을 20 g씩 4cm×4cm의 polyvinylidene chloride film에 채워 넣은 후 전자레인지(2459MHz)로 2분간 조리하였다.

㉥ 압력솥 조리

다진마늘을 20 g씩 4cm×4cm의 polyvinylidene chloride film에 채워 넣은 후 압력솥에서 5분간 끓였다.

2. 일반성분분석

마늘의 일반성분은 A.O.A.C. 방법³⁴⁾에 따라 분석하였다. 즉, 수분함량은 105°C 상압 가열건조법으로, 조단백질 함량은 Kjeldahl법으로, 조지방은 시료를 105°C에서 건조시킨 후 Soxhlet 추출법으로, 회분은 550°C 직접회화법을 이용하여 분석하였고, 탄수화물은 100에서 수분, 조단백질, 조지방 및 회분을 뺀 값으로 결정하였다.

3. 향기성분 분리 및 비교

향기성분은 dynamic headspace법²⁵⁾에 따라 Purge and Trap concentrator(Tekmar LSC 2000, U.S.A.)를 사용하여 포집하였다. 시료는 전체 시료를 각각 1.50 g씩 시료병(55mm O.D.×120mm)에 취하여 질소로 purging하면서 향기성분을 추출하였고, 이때 purge and trap system의 mount, bottom, valve 및 line 등 각 부분의 온도는 100°C로 고정하였다. purging은 20psi의 질소를 분당 50~60 ml 속도로 30분간 실시하여 60~80mesh의 Tenax GC(polymer of 2,6-diphenyl-p-phenyl oxide)가 충전된 흡착관(12× $\frac{1}{8}$

stainless steel)에 흡착시켰다. 흡착 후 수분을 제거하기 위하여 dry purge를 3분간 실시하였으며, 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50°C로 예비가열한 후, 180°C에서 3분간 가열하였다. 탈착된 향기성분은 자동적으로 즉시 flame ionization detector(FID)와 DB-5 칼럼(J & W Scientific, CA, U.S.A.)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, CA, U.S.A.)에 주입되어 분리하였다. Purge가 완료된 후 trap 내부에 남아 있는 비흡착 물질을 제거하기 위하여 220°C에서 30분간 baking시켰으며, 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병은 완전 세척 후 120°C의 건조기에서 2시간 정도 건조시켜 잔여 향기성분이 없음을 관능적으로 확인한 후 사용하였다. 여러 가지로 처리된 마늘의 휘발성 향기성분을 dynamic headspace법으로 분석할 때 GC의 조작조건은 Table 1과 같다.

4. 향기성분의 동정

Dynamic headspace법으로 포집한 향기성분의 동정은 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer(GC/MS: Hewlett-Packard 5972 system, CA, U.S.A.)를 사용하였다. GC에서 MSD로 시료를 도입하기 위한 interface 온도는 200°C 이고, 이 때 사용한 GC/MS의 조작조건은 Table 2와 같다. 향기성분의 동정은 Wiley library의 spectrum과 비교하여 확인하였으며, relative similarity가 90%이상인 화합물에 대하여 동일물질로서의 유의성을 인정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 일반성분분석

실험에 사용한 마늘의 수분, 조단백질, 조지방, 조회분, 탄수화물을 측정된 결과는 Table 3과 같다. 마늘의 수분함량은 66.3%이었고, 조단백질, 조지방 및 회분함량을 건조물 함량으로 계산한 결과 조단백질

Table 1. Operating conditions for flavor analysis by GC

Instrument	Hewlett-Packard 5890 series II plus
Column	DB-5 fused silica capillary column (60m×0.32mm I.D.×0.25µm)
Oven temp.	40°C (3min) -----> 220°C (10min) 1.5°C/min
Injector temp.	180°C
Detector temp.	250°C
Detector	Flame ionization detector (FID)
Carrier gas	He, 1.2 ml/min
Split ratio	1 : 30
Make-up gas	He, 20 ml/min

은 20.2%, 조지방은 0.3%, 조회분은 4.5%였다. 탄수화물 함량은 전체를 100으로 하여 수분, 조단백질, 조지방 및 조회분을 뺀 후 계산한 결과 75%였다.

식품성분표³⁵⁾에 보고된 마늘의 수분은 64.0%, 건조물 함량기준으로 조단백질은 25.6%. 탄수화물은 69.4%, 조지방이 0.6%, 조회분이 4.4%이고, 김³⁶⁾에 의하면 마늘의 수분은 63.3%, 건조물 함량기준으로 조단백질은 18.7%, 탄수화물은 74.3%, 조회분은 3.4%, 조지방은 1.4% 및 조섬유는 2.2%이었고, 신등²¹⁾에 의해 보고된 의성마늘의 수분은 62.4%, 조단백질은 18.3%, 탄수화물은 77.6%, 조회분은 3.4%, 조지방은 0.3%로 마늘의 성분함량은 품종, 수확시기, 예비건조 및 저장조건에 따라 차이가 생기는데, 본 실험에 이용된 마늘은 위와 같이 보고된 성분분석 결과에 비해 수분함량이 다소 높았다.

2. 생마늘의 휘발성 함황화합물

여러 조리조건에 따른 마늘의 향기성분 변화를 살펴보기 전, 생마늘의 확인된 향기성분은 Fig. 1과 같으며, 이 중에서 본 실험에서 중점적으로 비교·분석

Table 2. Operating conditions of GC/MS used for the identification of flavor compounds

1. Instrument	HP 5972 mass selective detector (MSD)
2. Setup source	
1) Electron voltage	: 70 eV
3. Setup scan	
1) Mass range	: 30-300 m/e
4. Data handling system	
1) Computer system	: HP Chemstation
2) Library	: Wiley library 138
5. GC conditions	
1) Instrument	Hewlett-Packard 5890 series II plus
2) Column	DB-5 fused silica capillary column (60m×0.32mm I.D.×0.25µm)
3) Oven temp.	40°C (3min) -----> 220°C (10min) 1.5°C/min
4) Injector temp.	180°C
5) Detector temp.	250°C
6) Detector	Flame ionization detector (FID)
7) Carrier gas	He, 1.2 ml/min
8) Split ratio	1 : 30

Table 3. Proximate composition of garlic (unit; %)

Moisture	66.3±0.28
Crude protein ¹⁾	20.2±0.54
Crude fat ¹⁾	0.3±0.04
Crude ash ¹⁾	4.5±0.13
Carbohydrate ¹⁾	75.0±0.89

¹⁾The contents of crude protein, fat, ash and carbohydrate was calculated by dry basis.

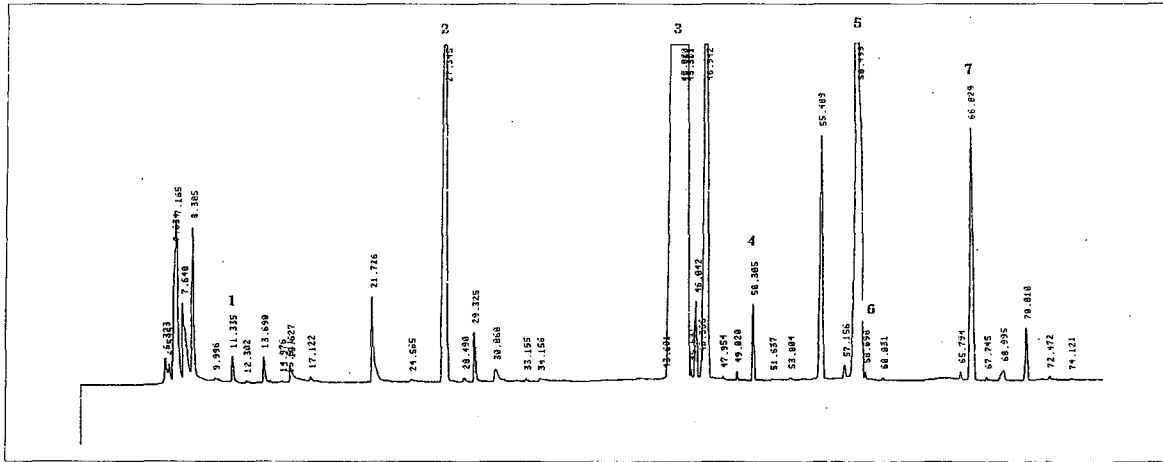


Fig. 1. Gas chromatogram of flavor compounds in fresh garlic

할, 약리효과가 있다고 보고된 휘발성 함황화합물을 동정한 결과는 Table 4와 같다. Boelens 등³⁷⁾과 Carson³⁸⁾에 의하면 마늘의 황화합물은 thiosulfinate 화합물이 분해되어 diallyl disulfide를 형성하고, 이것이 마늘 중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl유도체 화합물들과 서로 작용하여 disulfide, trisulfide 및 더욱 복잡한 황화합물을 생성한다고 하였다. Sulfide 화합물은 마늘의 주요 향기성분으로 알려져 있는데, 신²¹⁾의 연구에 의하여 총 16개의 sulfide 화합물이 분리·동정되었고, 본 실험에서도 동일한 연구방법

으로 실험한 결과 총 16개의 sulfide 화합물을 분리해 낼 수 있었다. 마쇄 후 즉시 향기성분을 측정할 결과 diallyl disulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl sulfide, diallyl trisulfide 등이 주요한 향기성분으로 나타나 마늘 향기성분의 대부분은 diallyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide 등²⁴⁾이라는 연구와 다소 차이가 있는데 이는 마늘의 품종, 추출용매, 증류방법 등의 차이에서 기인한다고 생각되며, 생마늘에서 dithiins가 많이 관찰된 것은 김과 모²⁹⁾의 연구와 유사하다.

Table 4. Identification of volatile sulfur compounds in fresh garlic

Peak No. ^{a)}	Compounds identified ^{b)}	Relative abundance ^{c)}
1	allyl methyl sulfide	d ⁺
2	diallyl sulfide	e ⁺ + +
3	diallyl disulfide	f ⁺ + + +
4	allyl methyl trisulfide	g ⁺ +
5	2-vinyl-4H-1,3-dithiin	+ + +
6	2-vinyl-1,3-dithiane	+
7	diallyl trisulfide	+ +

^{a)}Peak number refers to Figure 1.

^{b)}Compounds were identified by Wiley database system on the basis of similarity 90%.

^{c)}Relative peak area of a identified compound to total peak area calculated from gas chromatographic analysis using FID detector.

^{d)}+ denotes very small peak whose peak area count is <500,000.

^{e)}+++ denotes medium peak whose peak area count is ≥5,000,000 and <50,000,000.

^{f)}++++ denotes large peak whose peak area count is ≥50,000,000 and <100,000,000.

^{g)}++ denotes small peak whose peak area count is ≥500,000 and <5,000,000.

마늘의 향기성분 중에서 특히 allyl methyl sulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl disulfide, 2-vinyl-1,3-dithiane, diallyl sulfide, diallyl trisulfide, dipropyl disulfide, allyl-1,5-hexadienyl trisulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, allyl propyl disulfide 등이 약리효과가 있다고 알려져 있는데 이들 중에서 본 실험에서는 dipropyl disulfide, allyl propyl disulfide, allyl-1,5-hexadienyl trisulfide를 제외한 나머지 것들이 분리·동정되었으므로 이들 7종류의 sulfide류를 중심으로 각각의 조리조건에 따른 함량의 변화를 살펴보았다.

3. 가열시간에 따른 마늘의 휘발성 함황화합물의 변화

다진마늘과 통마늘을 30분, 60분씩 가열조리하여 생마늘의 향기성분 함량과 비교한 결과는 Table 5와 같다. 다진마늘의 경우에는 전반적으로 생마늘에 비해 가열조리함에 따라 비교대상 휘발성 함황화합물이 증가되었으나 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 가열시간이 증가함에 따라 감소했고, diallyl trisulfide가 60분 가열 시료에서 30분 가열시료보다 더 많이 측정된 것

Table 5. Identification of volatile sulfur compounds in garlic by boiling (Unit : peak area count/10,000)

Peak No.	Flavor compounds	Boiling condition				
		Fresh garlic	chopped garlic		whole garlic	
			30min	60min	30min	60min
1	allyl methyl sulfide	25.8	3762.1	2631.6	24.4	483.0
2	diallyl sulfide	793.6	3323.5	1070.2	222.2	146.6
3	diallyl disulfide	9703.2	24545.2	13406.9	3043.2	2194.8
4	allyl methyl trisulfide	65.2	11034.5	7114.9	532.0	494.2
5	2-vinyl-4H-1,3-dithiin	2757.4	1545.0	1478.8	508.1	389.0
6	2-vinyl-1,3-dithiane	14.0	13.4	25.3	0.0	0.0
7	diallyl trisulfide	411.2	7688.2	9335.3	3325.6	3082.5
	Total	13770.8	51911.9	35063.0	7655.5	6790.1

을 제외하고는 대체적으로 60분 가열시료는 30분 가열시료에 비해 휘발성 함황화합물이 많이 감소되었다. 통마늘의 경우에는 전체적으로 생마늘에 비해 30분, 60분 가열시료 모두 함황화합물의 발현이 적은 것으로 측정되었고, allyl methyl sulfide를 제외하고는 30분 시료가 60분 시료에 비해 각 화합물의 함량이 높았다. allyl methyl trisulfide와 diallyl trisulfide는 30분 가열시 생마늘에 비해 각각 8.1배씩 증가하였다가 60분 가열시에는 30분 가열시보다 약 7% 정도씩 감소하는 경향을 보였다. 한편, 2-vinyl-1,3-dithiane은 통째로 가열한 경우에는 검출되지 않았다. 다진마늘과 통마늘의 가열시료를 비교해보면 다진마늘의 향기성분이 더 많이 발현되었는데, 이는 통마늘 상태로 처리한 마늘은 alliin이 분해되지 않은 상태에서 직접 끓였기 때문에 효소의 불활성화로 인하여 향기성분이 적게 발현된 것으로 생각된다. 그리고, 다진마늘과 통마늘 모두 60분 가열시에 비해 30분 가열시에 향기성분이 많이 검출되었다.

4. 조리조건에 따른 휘발성 향기성분의 변화

마늘의 경우에는 여러 음식, 여러 조리법에 고루 이용되므로 이를 적용시켜 각각의 조리방법에서 가장 보편적으로 쓰이고 있는 조리조건을 설정, 향기

성분을 측정해 본 결과는 Table 6과 같다. 전체적으로 보았을 때 조리조건에 따라 향기성분이 증가된 것은 볶기, 튀기기, 찌기, 끓이기, 전자레인지 조리, 압력솥 조리 순으로 비교대상 7개의 휘발성 함황화합물의 총합량은 전자레인지 조리과 압력솥 조리는 생마늘보다 감소하였다. 손 등³⁹⁾은 고압처리의 정도에 따라 마늘의 alliinase 활성이 저하되거나 정지되고, 이로써 냄새성분도 감소함을 보고하였는데, 본 연구에서도 압력솥 조리의 향기성분 발현이 가장 적음을 알 수 있다.

생마늘의 경우보다 감소된 향기성분을 살펴보면, allyl methyl sulfide와 diallyl sulfide는 압력솥 조리에서, diallyl disulfide는 압력솥 조리과 전자레인지 조리에서 감소하였는데, 신 등⁴⁰⁾의 연구에서 전자레인지에서 10초간 예열처리한 경우 diallyl disulfide의 33% 감소를 보고했는데, 본 연구에서도 전자레인지에 2분간 조리한 결과 생마늘에 비해 36% 가 감소를 알 수 있었다. 한편, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 튀기기를 제외한 전 조리법에서, 2-vinyl-1,3-dithiane은 볶기와 압력솥 조리에서 생마늘에 비해 감소했는데, alliin의 분해산물로 알려진 2-vinyl-1,3-dithiane이 감소한다는 것은 그 조건에서 alliin이 안정하다는 것을 의미한다⁴¹⁾. Allyl methyl trisulfide와 diallyl trisulfide는 모든 조리시에 생마늘보다 증가되었다.

Table 6. Identification of volatile sulfur compounds in garlic by cooking conditions (Unit : peak area count/10,000)

Peak No.	Flavor compounds	Fresh garlic	Cooking conditions					
			boiling	steaming	grilling	frying	pressure cooking	microwave cooking
1	allyl methyl sulfide	25.8	1288.4	3299.2	1333.5	470.8	24.6	267.5
2	diallyl sulfide	793.6	5046.3	4630.3	5840.9	4090.0	71.9	795.1
3	diallyl disulfide	9703.2	18432.1	28229.2	36038.3	39132.8	1725.1	3503.5
4	allyl methyl trisulfide	65.2	9664.6	11932.1	13142.3	5216.4	1111.7	2027.3
5	2-vinyl-4H-1,3-dithiin	2757.4	1820.2	1765.2	956.5	4754.1	591.7	890.7
6	2-vinyl-1,3-dithiane	14.0	15.4	16.8	12.4	22.6	7.0	15.2
7	diallyl trisulfide	411.2	7525.5	7525.5	5778.1	4294.3	8644.5	4716.1
	Total	13770.8	43792.5	57398.3	63102.0	57981.0	12176.5	12215.4

조리방법에 따른 주요 향기성분을 살펴보면, 끓이기에서는 diallyl disulfide 41.6%, allyl methyl trisulfide 12%, diallyl trisulfide 9.3%, 찌기에서는 diallyl disulfide 32.6%, allyl methyl trisulfide 13.3%, diallyl trisulfide 8.4%, 볶기에서는 diallyl disulfide 42.8%, allyl methyl trisulfide 16.0%, diallyl sulfide 6.6%, diallyl trisulfide 6.5%로, 튀기기에서는 diallyl disulfide 50.3%, allyl methyl trisulfide 6.7%, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin 6.1%, 압력솥 조리에서는 diallyl trisulfide 28.0%, diallyl disulfide 5.6%, allyl methyl trisulfide 3.6%, 전자레인지 조리에서는 diallyl trisulfide 19.5%, diallyl disulfide 14.5%, allyl methyl trisulfide 8.4%로 끓이기, 찌기, 볶기, 튀기기 등의 조리법은 diallyl disulfide와 allyl methyl trisulfide가 주요한 향기성분이며, 압력솥 조리과 전자레인지 조리는 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide가 주요 향기성분으로 확인되었다. 따라서, 신선한 마늘의 주요 향기성분인 diallyl disulfide²⁴⁾는 끓이기, 찌기, 볶기, 튀기기 등에서는 여전히 가장 많은 비중을 차지하는 주요 향기성분이었으나 전자레인지와 압력솥 조리에서는 diallyl trisulfide의 함량이 증가하고, diallyl disulfide는 생마늘에 비해 감소하였다. 각각의 휘발성 향기성분에 많이 발현된 조리법을 살펴보면, 우선 allyl methyl sulfide는 찌기, 볶기, 삶기, 튀기기 순으로, diallyl sulfide는 볶기, 삶기, 찌기, 튀기기 순으로, diallyl disulfide의 경우는 튀기기, 볶기, 찌기, 삶기 순으로 전자레인지 조리, 압력솥 조리를 제외하고 조리시 증가되었고, allyl methyl trisulfide는 볶기, 찌기, 삶기, 튀기기 순으로 생마늘에 비해 모든 조리조건시 증가했다. 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 튀기기를 제외하고 조리시 감소하는 경향을 보였는데, Yu⁴¹⁾의 연구에서 마늘을 oil-treatment한 경우 thiosulfinate로부터 vinyl dithiins이 상당량 생성되었다고 보고하였는데 이는 본 실험결과와 잘 일치한다. 또한 2-vinyl-1,3-dithiane은 튀기기, 찌기, 삶기, 전자레인지 조리 순으로, diallyl trisulfide는 압력솥 조리, 찌기, 삶기, 볶기, 전자레인지 조리 순으로 모든 조리법에서 증가하였고, 특히 압력솥 조리시 가장 많이 증가되었다. 끓이기의 경우 Table 6의 10분 가열한 경우와 Table 5의 다진마늘을 30분 가열한 경우를 비교해보면 전체적으로 30분 가열한 경우가 향기성분의 발현이 많았으며, diallyl sulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 2-vinyl-1,3-dithiane은 감소하고, 나머지 향기성분은 10분 가열시보다 30분 가열시에 증가되었다.

IV. 요약 및 결론

생마늘과 익힌마늘의 형태로 다양하게 이용되는 마늘을 조리함에 따른 휘발성 향기성분의 변화를 살펴보고, 생마늘과 비교하기 위해 Dynamic headspace법을 이용하여 GC/MS로 분리·동정하였다. 생마늘에서 16개의 휘발성 향기성분이 동정되었고, 약리효과가 있다고 보고된 것중 본 시험에서 분리·동정된 7종류의 휘발성 함황화합물을 중심으로 여러 조리조건에 따른 변화를 살펴본 결과 생마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl sulfide, diallyl trisulfide 등이며, 가열조리함에 따라 diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl sulfide, allyl methyl sulfide 등은 증가하였다가 감소하며, dithiins는 가열함에 따라 감소하는 반면, diallyl trisulfide는 비교적 열에 안정하였다. 다진마늘이 통마늘에 비해 휘발성 함황화합물이 많이 발현되었으며, 함황성분이 많이 증가된 조리조건은 볶기, 튀기기, 찌기, 끓이기 순이었고, 전자레인지 조리과 압력솥 조리는 생마늘에 비해 감소하였다. 끓이기, 찌기, 볶기, 튀기기에 의해 조리된 마늘의 주요한 휘발성 함황화합물은 diallyl disulfide와 allyl methyl trisulfide이고, 압력솥 조리과 전자레인지 조리의 경우에는 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide가 주요 성분으로 확인되었다. Allyl methyl sulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide는 조리시 생마늘에 비해 대체적으로 증가하였으나, 압력솥 조리의 경우 allyl methyl trisulfide와 diallyl trisulfide를 제외하고 나머지는 생마늘에 비해 감소했고, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 튀기기에서 가장 많이 증가하고, 나머지 조리법에서는 생마늘에 비해 감소하였다. 다진마늘을 10분, 30분, 60분 끓인 것을 비교해보면, 30분 가열시에 휘발성 함황화합물의 발현이 가장 높았다가 60분 이후 감소된 것으로 보아, 조리시 마늘을 첨가하고 30분 이상 끓일 경우 약리효과를 나타내는 휘발성 함황화합물이 감소된다는 것을 알 수 있다.

참고문헌

- Whitaker, J.R. : Development of flavor, odor, pungency in onion and garlic. In "Advances in Food Research", Academic Press, New York, 22:73, 1976
- Sivam, G.P. : Protection against *Helicobacter pylori* and other bacterial infections by garlic. J. Nutr., 131(3):1106,

- 2001
3. Kumar, M. and Berwal, J.S. : Sensitivity of food pathogens to garlic (*Allium sativum*). J. Appl. Microbiol., 84(2):213, 1998
 4. Tsao, S. M. and Yin, M.C. : *In vitro* activity of garlic oil and four diallyl sulphides against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae*. J. Antimicrob. Chemother., 47(5):665, 2001
 5. Avato, P., Tursil, E., Vitali, C., Miccolis, V. and Candido, V. : Allylsulfide constituents of garlic volatile oil as antimicrobial agents. Phytomedicine, 7(3):239, 2000
 6. Chen, G.W., Chung, J.G., Ho, H.C. and Lin, J.G. : Effects of the garlic compounds diallyl sulphide and diallyl disulphide on arylamine N-acetyltransferase activity in *Klebsiella pneumoniae*. J. Appl. Toxicol., 19(2):75, 1999.
 7. Pinto, J.T. and Rivlin, R.S. : Antiproliferative effects of allium derivatives from garlic. J. Nutr., 131(3):1058, 2001
 8. Chung, J.G. : Effects of garlic components diallyl sulfide and diallyl disulfide on arylamine N-acetyltransferase activity in human bladder tumor cells. Drug Chem. Toxicol., 22(2):343, 1999
 9. Dwivedi, C. : Chemoprevention of chemically induced skin tumor development by diallyl sulfide and diallyl disulfide. Pharm. Res., 9(12):1668, 1992
 10. Nagabhushan, M. : Anticarcinogenic action diallyl sulfide in hamster buccal pouch and forestomach. Cancer-lett., 66(3):207, 1992
 11. Shenoy, N.R. : Inhibitory effect of diet related sulphhydryl compounds in the formation of carcinogenic nitrosamine. Cancer lett., 31:227, 1992
 12. Singh, S.V., Pan, S.S., Srivastava, S.K., Xia, H., Hu, X., Zaren, H.A. and Orchard, J.L. : Differential induction of NAD(P)H : quinone oxidoreductase by anticarcinogenic organosulfides from garlic. Biochem. Biophys. Res. Commun., 27(3):917, 1998
 13. Ahman, K. : Historical perspective on garlic and cardiovascular disease. J. Nutr., 131(3):977, 2001
 14. Rahman, K. and Billington, D. : Dietary supplementation with aged garlic extract inhibits ADP-induced platelet aggregation in humans. J. Nutr., 130(11):2662, 2000
 15. 전희정, 백재은 : 처리법을 달리한 마늘첨가식이 자발성 고혈압 쥐의 혈액에 미치는 영향. 한국식품영양과학회지, 26(1):103, 1997
 16. Ariga, T., Osihira, S. and Tamada, T. : Platelet aggregation inhibit or in garlic. Lancet, 1:150, 1981
 17. Apitz-Castro, R., Cabrera, S. and Cruz, M.R. : Lipid lowering effect on allicin on long term feeding to normal rats. Experientia, 15(5):468, 1974
 18. Borek, C. : Antioxidant health effects of aged garlic extract. J. Nutr., 131(3):1010, 2001
 19. 허근, 김영희, 김대경 : 마늘-죽염 제제가 위장 장애 유발 흰쥐의 항산화 효소활성에 미치는 영향. 약학회지, 45(3):258, 2001
 20. Fanelli, S.L., Castro, G.D., de Toranzo, E.G. and Castro, J.A. : Mechanisms of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride-promoted oxidative stress. Diallyl sulfide; diallyl disulfide; allyl mercaptan and allyl methyl sulfide. Res. Commun. Mol. Pathol. Pharmacol. 102(2):163, 1998
 21. 신동빈, 석호문, 김지현, 이영춘 : 국내산 마늘의 향미 성분. 한국식품과학회지, 31(2):293, 1999
 22. Boelens, M., de Valois, P. J., Wobben, H.J. and van der Gen, A. : Volatile flavor compounds from onions. J. Agric. Food Chem. 19:984, 1971
 23. Carson, J.F. : Chemistry and biological properties of onions and garlic, Food Review International 3:71, 1987
 24. Brodnitz, M.H., Pascale, J.V. and Derslice, L.V. : Flavor components of garlic extract. J. Agric. Food Chem., 19:273, 1971
 25. Yu, T.H., Wu, C. M. and Lion, Y.C. : Volatile sulfur compounds from garlic. J. Agric. Food Chem., 37:725, 1989
 26. Chi, M.S., Koh, E.T. and Stewart, T.J. : Effect of garlic on lipid metabolism in rats fed cholesterol or lard. J. Nutr., 112:241, 1982
 27. Sendl, A., Schliack, M., Loser, R., Stanislaus, F. and Wagner, H. : Inhibition of cholesterol synthesis in vitro by extracts and isolated compounds prepared from garlic and wild garlic. Institute of Pharmaceutical Biology,
 28. 정인식 : Ethanol에 의한 흰쥐 위점막 손상에 대한 마늘의 보호 효과. 가톨릭대학교 의과대학 박사학위논문, 1995
 29. 김미리, 모은경 : 마늘장아찌의 휘발성 함황화합물, 한국조리과학회지, 11(2):133, 1995
 30. 구분순, 안명수, 이기영 : 마늘 풍미유의 휘발성 향기 성분의 변화. 한국식품과학회지, 26(5):520, 1994
 31. Shashikanch, K.N., Basappa, S.C. and Murthy, V.S. : Effect of feeding raw and boiled garlic extracts on the growth caecalmicroflora and serum protein of Albino rat. Nutr. Reports International, 33(2):313, 1986
 32. 황영식 : 마우스에 있어서 면역반응에 미치는 마늘 효과. 원광대학교 박사학위논문, 1987
 33. 허근 : 마늘성분이 간 aldehyde oxidase 활성변화에 미치는 영향. 한국생화학회지, 18(3), 1987
 34. A.O.A.C. : Official Methods of Analysis, 13th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., 31, 1980
 35. 농업진흥청 농촌생활연구소. 식품성분표, 제 6차 개정판, 2001
 36. 김병삼, 박노현, 박무현, 한봉호, 배대진 : 마늘 착즙의 제조 및 비점 상승의 추정. 한국식품과학회지, 22(4):486, 1990
 37. Bolens, M., de Valois, P. J., Wobben, H.J. and van der Gen, A. : Volatile flavor compounds from onions. J. Agr. Food Chem., 19(5):984, 1971
 38. Carson, J. F. : Chemistry and biological properties of onion and garlic. Food review international, 13(1):17, 1987
 39. 손경현, 임재각, 공운영, 박지용, 야구명덕 : 고압처리에 의한 Allinase의 불활성화가 마늘의 풍미에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 28(3):593, 1996
 40. 신동빈, 황진봉, 이영춘 : 예열처리가 마늘의 향미성분에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 31(6):1583, 1999
 41. Yu, T.H., Wu, C.M. and Lion, Y.C. : Effects of pH adjustment and subsequent heat treatment on the formation of volatile compounds of garlic. J. Food Sci., 54(3):632, 1989

(2002년 5월 13일 접수, 2002년 6월 25일 채택)